

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 28 March 2001 (28.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CN01003	
International application No. PCT/JP01/01639	International filing date (day/month/year) 02 March 2001 (02.03.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 March 2000 (27.03.00)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 Marc 2000 (27.03.00)	2000/85576	JP	16 Marc 2001 (16.03.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer


Masashi HONDA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

KATAOKA, Makoto
c/o Idemitsu Kosan Co., Ltd.
International Property Center
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi, Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 04 October 2001 (04.10.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference CN01003			
International application No. PCT/JP01/01639	International filing date (day/month/year) 02 March 2001 (02.03.01)	Priority date (day/month/year) 27 March 2000 (27.03.00)	
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
04 October 2001 (04.10.01) under No. WO 01/72899

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colmbettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



INTERNATIONAL ARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/01639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L69/00, C08G64/08, C08J5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08G64/00-64/42, C08L69/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5312890, A (General Electric Company), 17 May, 1994 (17.05.94), column 6, lines 52 to 65 & JP, 6-340680, A page 2, left column, line 41 to page 2, right column, line 4	1-10
A	US, 4093582, A (General Electric Company), 06 June, 1978 (06.06.78), column 11, line 17 to column 12, line 38 & JP, 53-86746, A page 1, lower left column, line 5 to page 2, upper right column, 11 th line from the bottom	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 18 June, 2001 (18.06.01)	Date of mailing of the international search report 26 June, 2001 (26.06.01)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 CN01003	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/2.20)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/01639	国際出願日 (日.月.年) 02.03.01	優先日 (日.月.年) 27.03.00
出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L69/00、C08G64/08、C08J5/00 CFD

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G64/00-64/42、C08L69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5312890, A (General Electric Company), 17. 5月. 1994 (17. 05. 94)、第6欄第52行-第 65行& JP, 6-340680, A、第2頁左欄第41行-同頁 右欄第4行	1-10
A	US, 4093582, A (General Electric Company), 6. 6月. 1978 (06. 06. 78)、第11欄第17行-第 12欄第38行& JP, 53-86746, A、第1頁左下欄第5 行-第2頁右上欄下から第11行	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 4 日 (04.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/72899 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 69/00, C08G 64/08, C08J 5/00 (ISOZAKI, Toshio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01639
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 2 日 (02.03.2001) (74) 代理人: 弁理士 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社 知的財産センター Chiba (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): US.
- (30) 優先権データ:
特願2000-85576 2000 年 3 月 27 日 (27.03.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 磯崎敏夫
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

(57) Abstract: A flame-retardant polycarbonate resin composition which comprises: 100 parts by weight of a resin consisting of (A) 60 to 99 wt.% polycarbonate resin and (B) 40 to 1 wt.% polycarbonate copolymer containing phosphorous atoms in the main chain; and 0.02 to 5 parts by weight of (C) a dripping inhibitor. An example of the polycarbonate copolymer (B) is one made up of repeating structural units which comprise units derived from an aromatic organic phosphoric ester. The flame-retardant polycarbonate resin composition, which is halogen-free, retains the impact resistance, heat resistance, and rigidity inherent in polycarbonate resins, does not adhere to molds, and has excellent flowability. From the composition, a molded article of high quality, including good appearance, can be stably produced for long.

[続葉有]

WO 01/72899 A1



(57) 要約:

(A) ポリカーボネート樹脂 60～99 質量%、(B) リン原子を主鎖中に含むポリカーボネート共重合体 40～1 質量%からなる樹脂 100 質量部に対して、(C) ドリップ抑制剤 0.02～5 質量部含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。(B) のリン原子を主鎖中に含むポリカーボネート共重合体としては、繰り返し構造単位が芳香属有機リン酸エステル成分含有ポリカーボネート共重合体を例示できる。ポリカーボネート樹脂が有する耐衝撃性、耐熱性、剛性を維持し、しかも金型への付着がなく、流動性にすぐれ外観品質をはじめ、高品質の成形品を長期、安定して製造できるノンハロゲン系である難燃性ポリカーボネート樹脂組成物およびこの組成物を用いた成形品を提供する。

明 細 書

難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

技術分野

本発明は難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関し、詳しくは、ハロゲンを含まず、熔融流動性にすぐれ、金型付着物の発生がなく、長期、安定成形が可能であり、耐衝撃性、剛性、耐熱性にすぐれた高度の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品に関するものである。

背景技術

ポリカーボネート樹脂は、すぐれた耐衝撃特性、耐熱性、電気的特性、寸法安定性などにより、OA（オフィスオートメーション）機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器、自動車分野、建築分野など様々な分野において幅広く利用されている。ポリカーボネート樹脂はそれ自体自己消火性樹脂ではあるが、OA機器、情報・通信機器、電気・電子機器などにおいては、安全性のさらなる向上のために、難燃性のレベルの改善が求められている。

ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上する方法として、ハロゲン化ビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃剤効率の点から酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。しかし、近年、安全性、廃棄・焼却時の環境への影響から、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化方法が市場より求められてきている。ノンハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機リン酸エステル化合物を配合したポリカーボネート樹脂組成物は優れた難燃性を示すとともに、可塑剤としての作用もあり、多くの組成物が提案されている。

ポリカーボネート樹脂をリン酸エステル化合物で難燃化するために

は、リン酸エステル化合物を比較的多量に配合する必要がある。また、ポリカーボネート樹脂は熔融粘度が高く、成形温度を高くする必要がある、成形品の薄肉化、大型化に対応するために、ますます成形温度が高くなる傾向にある。このため、リン酸エステル化合物は一般的に難燃性には寄与するものの、成形加工時の金型付着、金型腐食、ガスの発生など、成形環境、連続成形性や成形品外観上必ずしも十分でない場合がある。また、成形品が加熱下に置かれたり、高温高湿度下に置かれた場合の、衝撃強度の低下、変色の発生などの問題点が指摘されている。さらに、近年の省資源化におけるリサイクル適性が熱安定性が不十分であることから困難であるなどの問題点を残している。

さらに、リン酸エステル化合物はノンハロゲン系難燃剤としてすぐれているが、ポリカーボネート樹脂組成物の耐衝撃性などが低下する場合がある。このため、これらを改善するために、ABS樹脂やHIPS樹脂などのゴム変性樹脂、ゴム状重合体などを併用する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物も数多く提案されている。また、リン酸エステルとして分子量を高め、融点、耐熱性を改良したリン酸エステルを用いることも各種提案されている。

また、特開昭53-86746号公報には、高分子量芳香族ポリカーボネート樹脂ポリマーと芳香族リン酸エステルユニット単独、および芳香族リン酸ユニットと芳香族ポリカーボネートユニットからなる少量のオリゴマー-ポリマー型有機リン酸エステルとの混合物よりなる可塑化ポリカーボネート組成物が提案されている。この公報には、有機リン酸エステルの配合によって、衝撃強度を保持しながら、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度が低下し、成形加工性が改善されることが示されている。また、その添加量は少量であり、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、1質量部以下が実施例として示されている。

るに過ぎなく、難燃性については一切示されていない。

本発明は、上記現状の下、ポリカーボネート樹脂のノンハロゲン化合物による難燃化において、すぐれた難燃性を有するとともに、ポリカーボネート樹脂が有する耐衝撃性、耐熱性、剛性を維持し、しかも金型への付着がなく、流動性（射出成形性）にすぐれ外観品質をはじめ、高品質の成形品を長期、安定して製造できる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物およびこの組成物を用いた成形品の提供を目的とするものである。

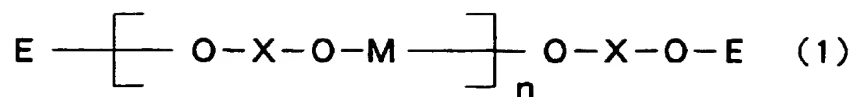
発明の開示

本発明の目的を達成するため、本発明者は、ポリカーボネート樹脂の難燃化において、耐衝撃性、耐熱性、剛性などのポリカーボネート樹脂が本来有する特徴を保持し、成形性、難燃性の改良について鋭意検討した。その結果、特定のポリカーボネート共重合体をドリップ抑制剤と併用することにより、すぐれた難燃性を有し、耐衝撃性、耐熱性、成形性、リサイクル性などにすぐれ、高品質な成形品が得られることを見だし、本発明を完成したものである。

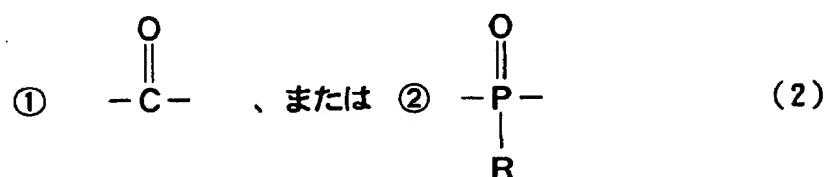
すなわち、本発明は、

(1) (A) ポリカーボネート樹脂 60～99 質量%；(B) リン原子を主鎖中に含むポリカーボネート共重合体 40～1 質量%からなる樹脂 100 質量部に対して、(C) ドリップ抑制剤 0.02～5 質量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(2) (B) リン原子を主鎖中に含むポリカーボネート共重合体が次式(1)で示される有機リン酸エステル成分含有ポリカーボネート共重合体である(1)記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。



〔式中、Xはジヒドロキシ芳香族残基、Eは水素または $-\text{M}-\text{O}-\text{Ar}$ であり、Arは芳香属基であり、Mは、下記式(2)に示す結合部



Rは炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～14のアリールオキシ基よりなる群より選択されたものであり、結合部①と②のモル比が95：5～5～95、nは20～400である。〕

(3) (C) ドリップ抑制剤が、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、およびフェノール系樹脂から選ばれた少なくとも1種である(1)または(2)記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(4) さらに、(D) ゴム状重合体を、(A)成分および(B)成分からなる樹脂100質量部に対して1～30質量部含有する(1)～(3)のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(5) (D) ゴム状重合体がコア／シェルタイプグラフトゴム状重合体である(4)記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(6) さらに、(E) スチレン系樹脂を、(A)成分および(B)成分からなる樹脂100質量部に対して1～40質量部含有する(1)～(5)のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(7) さらに、(F) 無機充填剤を、(A) 成分および (B) 成分からなる樹脂 100 質量部に対して 1 ~ 100 質量部含有する (1) ~ (6) のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(8) (1) ~ (7) のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品。

(9) 成形品が電気・電子機器のハウジングまたは部品である (8) 記載の成形品。

(10) 成形品が、複写機又はプリンターの現像ユニット、定着ユニットおよび排紙ユニットの部品である (8) 記載の成形品に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

(A) ポリカーボネート樹脂

ポリカーボネート樹脂 (PC) としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。通常、2価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは熔融法、すなわち、2価フェノールとホスゲンの反応、2価フェノールとジフェニルカーボネートなどとのエステル交換反応により製造されたものを使用することができる。

2価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフ

エニル) シクロアルカン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) オキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの2価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

特に好ましい2価フェノールとしては、ビス (ヒドロキシフェニル) アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カーボネートエステル、またはハロホルメートなどであり、具体的にはホスゲン、2価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。

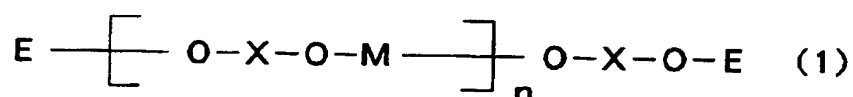
なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、 α , α' , α'' -トリス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス (o-クレゾール) などがある。また、分子量の調節のためには、フェノール、p-t-ブチルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、あるいはこの共重合体を含むポリカーボネート樹脂であってもよい。また、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂であって

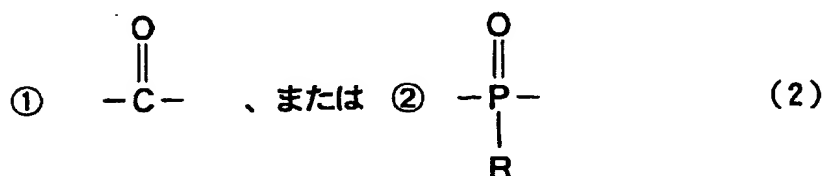
もよい。また、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。本発明において用いられる（Ａ）成分のポリカーボネート樹脂は、構造中に実質的にハロゲンを含まないものが好ましい。また、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量は、１０，０００～１００，０００、好ましくは、１１，０００～４０，０００、特に１２，０００～３０，０００のものが好適である。

（Ｂ）リン原子を主鎖中に含むポリカーボネート共重合体

本発明に用いる（Ｂ）リン原子を主鎖中に含むポリカーボネート共重合体としては特に制限はなく、たとえば、リン酸エステル成分を含むポリカーボネート共重合体が挙げられる。しかしながら、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の耐熱性、剛性などの点から、下記式（１）に示す芳香族リン酸エステル成分と芳香族ポリカーボネート成分からなる、ポリカーボネート共重合体であるものが好ましい



〔式中、Xはジヒドロキシ芳香族残基、Eは水素または－M－O－Arであり、Arは芳香属基であり、Mは、下記式（２）に示す結合部であり、



Rは炭素数１～１５のアルキル基、炭素数６～１４のアリール基、炭素数１～３０のアルコキシ基、炭素数６～１４のアリールオキシ基よりなる群より選択されたものであり、結合部①と②のモル比が９５：

5～5～95、nは20～400である。]

前記式(1)における、ジヒドロキシ芳香族残基用の芳香属ジヒドロキシ化合物としては、前記ポリカーボネート樹脂について説明したものと同様な化合物が挙げられる。

このような、芳香族リン酸エステルを含有する芳香族ポリカーボネート共重合体は、公知の方法(たとえば、特公昭63-34889号公報、特公平1-35009号公報)で製造されたものを適宜用いることができる。この共重合体は、例えば、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートおよびリン酸ジフェニルあるいはトリフェニルエステルとジフェノール類とを、溶融エステル交換反応することにより得られる。この反応は、公知のエステル交換触媒の存在下、モノヒドロキシアリール類を減圧下分離しながら温度200～350℃で行われる。

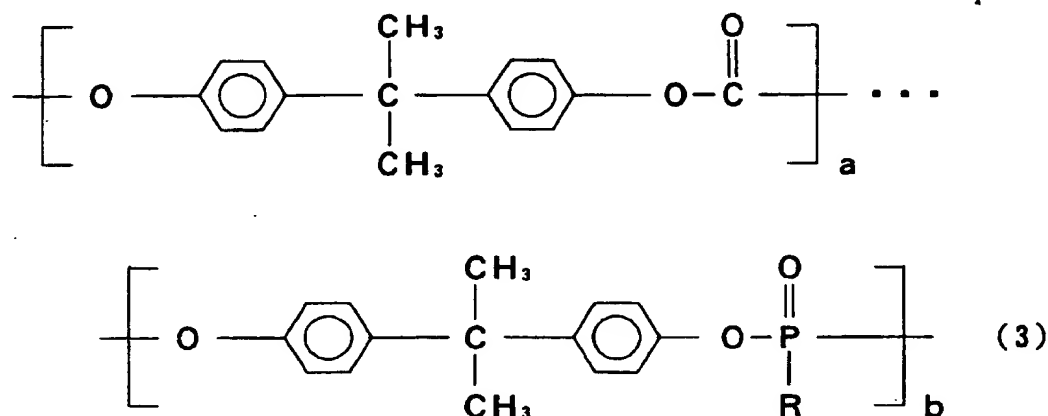
また、このエステル交換反応においては、ジフェニルカーボネートとビスフェノールAから予め、低分子量のポリカーボネートを生成させた後にリン酸ジフェニルエステルを加えて反応することもできる。さらに、エステル交換反応の原料は、共重合体の組成によって任意であり、通常、ジアリールカーボネート対リン酸ジアリールエステルのモル比は、5:95～95:5、好ましくは15:85～85:15とし、ジフェノール類対ジアリールカーボネートとリン酸ジアリールエステルの合計のモル比は0.9:1～0.99:1、好ましくは0.99:1とされる。このような原料比とすることにより、前記組成の共重合体を得られる。また、この共重合体の数平均分子量としては、5,000～100,000、好ましくは10,000～50,000程度である。

ここで、共重合体のリン酸エステルユニットのRとしては、具体的

には炭素数 1 ～ 15 であるメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、未置換のアリール基、1 ～ 5 個の前記のアルキル基により置換されたアリール基、好ましくは炭素数 6 ～ 14 のメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、未置換のアリールオキシ基、1 ～ 5 の前記のアルキル基により置換されたアリールオキシ基などを具体的に挙げることができる。また、ポリカーボネートユニットとしては、ビスフェノール A タイプが最も一般的に挙げられる。

これらの、ビスフェノール A タイプのリン酸エステル含有ポリカーボネート共重合体の、リン酸エステルユニット、カーボネートユニットは、それぞれはランダムに、あるいはブロック的に共重合していてもよい。しかし、ある程度のブロック性を持った共重合体の方が、たとえばポリカーボネート樹脂の特徴がである耐熱性、耐衝撃性などが維持されやすく好ましい。

最も一般的な本発明で用いられるリン含有ポリカーボネート共重合体は、下記 (3) 式で示すところの繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体である。



〔式中、R は、前記の (2) 式に同じであり、a と b は 1 ～ 200 の

整数であり、 $a : b$ は、 $95 : 5 \sim 5 \sim 95$ 、好ましくは $60 : 40 \sim 20 : 80$ である。]

なお、ここで、 a および b は、この繰り返し単位を有すればよく、ポリカーボネートユニットとリン酸エステルユニットは複数のブロックであってもよい。また両ユニットは他の結合手段で結合してもよい。これらポリカーボネート共重合体の末端基は、通常前記の式(1)で示したEに同じである。

(C) ドリップ抑制剤

本発明で用いるドリップ抑制剤としては、ポリカーボネート樹脂の熔融滴下を抑制するものであれば特に制限なく用いることができる。たとえば、フッ素系樹脂、中でもフルオロオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。ここで、フルオロオレフィン系樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む樹脂、共重合樹脂であり、たとえば、ジフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合樹脂である。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂であり、その平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000~10,000,000である。

なお、ポリテトラフルオロエチレン樹脂のうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高いドリップ抑制性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン6-J(三井・デュポンフロケミカル株式会社製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201(ダ

イキン工業株式会社製)、CD076 (旭硝子フロロポリマーズ株式会社製) 等が挙げられる。

また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5 (モンテフルオス株式会社製)、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100 (ダイキン工業株式会社製) 等が挙げられる。これらのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、1MPa程度の圧力下、温度0~200℃、好ましくは20~100℃で重合させることによって得られる。

フルオロオレフィン樹脂以外のドリップ抑制剤としては、それ自体公知の化合物が用いられる。たとえば、シリコーン系樹脂としては、ポリオルガノシロキサンであり、ポリジメチルシロキサン樹脂、ポリメチルフェニルシロキサン樹脂、ポリジフェニルシロキサン樹脂、ポリメチルエチルシロキサン樹脂、さらにはこれらの共重合体樹脂があげられる。また、シリコーン系樹脂としては、分子構造の末端または側鎖が、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基などの有機基で置換された変性シリコーン樹脂も好ましく用いられる。

シリコーン系樹脂の数平均分子量としては、200以上、好ましくは500~5,000,000の範囲である。また、その形態としては、オイル状、ワニス状、ガム状、粉末状、ペリット状など任意である。

また、他のドリップ抑制剤としてはフェノール系樹脂を例示できる。

フェノール系樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、アルキルフェノールなどのフェノール類とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類を触媒の存在下に反応して得られる樹脂である。フェノール系樹脂としては、レゾール型、ノボラック型フェノール樹脂が用いられる。

さらに、他のドリッパ抑制剤としては、層状珪酸塩であるたとえば、モンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物、Na型フッソテニオライトなどであってもよい。

つぎに、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物における、各成分の含有量は、(A) ポリカーボネート樹脂 60～99質量%、好ましくは70～97質量% (B) リン原子を主鎖に有するポリカーボネート共重合体 40～1質量%、好ましくは30～3質量%である。

ここで、(A) 成分および (B) 成分の配合割合は、後記するところのゴム状重合体、スチレン系樹脂、無機充填剤などの他の成分が配合される場合には、成形品の難燃性、物性を考慮して適宜決定することができる。たとえば、(A) 成分および (B) からなる樹脂の場合には、(B) 成分の含有量は1～15質量%、好ましくは3～10質量%とその配合量は比較的低くしても、難燃性、物性を両立できる。また、後記のスチレン系樹脂および／またはゴム状重合体、さらには無機充填剤を併用する場合には、(B) 成分の含有量は、2～40質量部、好ましくは5～30質量部と比較的高くすることが望ましい。

また、(C) 成分のドリッパ抑制剤の含有量は、(A) 成分および (B) 成分からなる樹脂 100質量部に対して、0.02～5質量部、好ましくは0.02～2質量部である。ここで、(C) ドリッパ抑制剤の含有量が、0.02質量部未満であると目的とする難燃性におけるドリッパ抑制効果が十分でない場合があり、5質量部を越ても、こ

れに見合った効果の向上はなく、耐衝撃性、成形品外観に悪影響を与える場合がある。

したがって、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、たとえば、UL-94のV-0、V-1、V-2などにより、(B)成分および他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、成形品がさらなる難燃性を必要とする場合には、各種難燃剤を添加することもできる。ここで難燃剤としては特に制限はなく、有機リン系化合物、ハロゲン非含有リン系化合物、シリコン系化合物、ハロゲン系化合物、チッ素系化合物、金属水酸化物、赤リン、酸化アンチモン、膨張性黒鉛など公知のものを、目的に応じて用いることができる。

ハロゲン系化合物としては、テトラブロモビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化ポリカーボネート(共)重合体やこれらのオリゴマー、デカブロモジフェニルエーテル、(テトラブロモビスフェノール)エポキシオリゴマー、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化ポリオレフィンなどを例示できる。また、チッソ系化合物としては、メラミン、アルキル基または芳香族基置換メラミンなど、金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどを例示できる。

しかしながら、ハロゲン系難燃剤は比較的難燃化効率はいいが、成形時の有害ガスの発生、金型腐食の恐れや成形品の焼却時に有害物質を排出する恐れがあり、環境汚染、安全性の観点からハロゲンを含まない難燃剤が好ましい。

また、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要により、ゴム状重合体、他の熱可塑性樹脂、無機充填剤などを耐衝撃性、成形性、剛性、耐薬品性、難燃性をさらに向上させるために配合する

ことができる。

ここでゴム状重合体（D）としては、後記のゴム変性ポリスチレン系樹脂で用いられる各種ゴム状重合体などを挙げるることができる。中でも、コア（芯）とシェル（殻）から構成される２層構造を有しており、コア部分は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であり、ゴム状重合体自体は粉末状（粒子状態）であるグラフトゴム状重合体を好ましく用いることができる。このコア／シェルタイプグラフトゴム状重合体は、ポリカーボネート樹脂と熔融ブレンドした後も、その粒子状態は、大部分がもとの形態を保っている。配合されたグラフトゴム状重合体の大部分がもとの形態を保っていることにより、均一に分散し表層剥離を起こさない効果が得られる。

このコア／シェルタイプグラフトゴム状重合体としては、種々なるものを挙げるることができる。市販のものとしては、例えばハイブレン B 6 2 1（日本ゼオン株式会社製）、KM-3 3 0（ローム&ハース株式会社製）、メタブレン W 5 2 9、メタブレン S 2 0 0 1、メタブレン C 2 2 3、メタブレン B 6 2 1（三菱レイヨン株式会社製）等が挙げられる。

これらの中で、例えば、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレート、ジメチルシロキサンを主体とする単量体から得られるゴム状重合体の存在下に、ビニル系単量体の１種または２種以上を重合させて得られるものが挙げられる。ここで、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレートとしては、炭素数 2～10 のアルキル基を有するものが好適である。具体的には、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルメタクリレート等が挙げられる。これらのアルキルアクリレート類を主体とする単量体から得られるエラストマーとしては、アルキルアクリレ

ート類70質量%以上と、これと共重合可能な他のビニル系単量体、例えばメチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等30質量%以下とを反応させて得られる重合体が挙げられる。なお、この場合、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性単量体を架橋剤として適宜添加して反応させてもよい。

ゴム状重合体の存在下に反応させるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上を組み合わせ用いてもよいし、また、他のビニル系重合体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物や、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物等と共重合させてもよい。この重合反応は、例えば塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種方法によって行うことができる。特に、乳化重合法が好適である。

このようにして得られるコア/シェルタイプグラフトゴム状重合体は、前記ゴム状重合体を20質量%以上含有していることが好ましい。このようなコア/シェルタイプグラフトゴム状重合体としては、具体的には60~80質量%のn-ブチルアクリレートと、スチレン、メタクリル酸メチルとのグラフト共重合体などのMAS樹脂が挙げられる。また、ポリシロキサンゴム成分が5~95質量%とポリアクリル(メタ)アクリレートゴム成分95~5質量%とが、分離できないように相互に絡み合った構造を有する、平均粒子径が0.01~1 μ m程度の複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体が特に好ましい。この共重合体は、

それぞれのゴム単独でのグラフト共重合体よりも耐衝撃改良効果が高い。この複合ゴム系グラフト共重合体は、市販品としての、三菱レーヨン株式会社製メタブレンS-2001などとして、入手できる。

次に(E)の他の熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂と相溶性を有する樹脂、分散性を有する樹脂が用いられる。たとえば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ゴム変性ポリスチレン樹脂、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂などのポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリメタアクリレート系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、これらの共重合体などのポリオレフィン樹脂を例示できる。

中でも、(E)スチレン系樹脂は、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂の熔融流動性(成形性の向上)、耐衝撃性改善のために配合することができる。スチレン系樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどのモノビニル系芳香族単量体20~100質量%、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体0~60質量%、およびこれらと共重合可能なマレイミド、(メタ)アクリル酸メチルなどの他のビニル系単量体0~50質量%からなる単量体または単量体混合物を重合して得られる重合体がある。これらの重合体としては、ポリスチレン(GPPS)、アクリロニトリルスチレン共重合体(AS樹脂)などがある。

また、スチレン系樹脂としてはゴム変性スチレン系樹脂が好ましく利用できる。このゴム変性スチレン系樹脂としては、好ましくは、少なくともスチレン系単量体がゴム状重合体にグラフト重合した耐衝撃性スチレン系樹脂である。ゴム変性スチレン系樹脂としては、たとえ

ば、ポリブタジエンなどのゴムにスチレンが重合した耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンとが重合したABS樹脂、ポリブタジエンにメタクリル酸メチルとスチレンが重合したMBS樹脂などがあり、ゴム変性スチレン系樹脂は、二種以上を併用することができるとともに、前記のゴム未変性であるスチレン系樹脂との混合物としても使用できる。

ゴム変性スチレン系樹脂中のゴムの含有量は、例えば2～50質量%、好ましくは、5～30質量%、特に好ましくは5～15質量%である。ゴムの割合が2質量%未満であると、耐衝撃性が不十分となり、また、50重量%を超えると熱安定性が低下したり、熔融流動性の低下、ゲルの発生、着色などの問題が生じる場合がある。上記ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび／またはメタクリレートを含むゴム状重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンゴム（SBS）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエン・アクリルゴム、イソプレン・ゴム、イソプレン・スチレンゴム、イソプレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム等が挙げられる。このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。ここで用いるポリブタジエンは、低シスポリブタジエン（例えば1，2-ビニル結合を1～30モル%、1，4-シス結合を30～42モル%含有するもの）、高シスポリブタジエン（例えば1，2-ビニル結合を20モル%以下、1，4-シス結合を78モル%以上含有するもの）のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であってもよい。

ここで、（E）スチレン系樹脂の含有量は、前記の（A）成分および（B）からなる樹脂100質量部に対して、1～40質量部、好ましくは2～30質量部である。ここで、1質量部未満であると、目的とする成形性、耐衝撃性改良効果が十分でない場合があり、40質量

部を越えると、耐熱性、剛性などが低下する場合があります、成形品の厚み、樹脂流動長など、成形品の要求性状と成形性を考慮して適宜決定することができる。

次に、(F) 無機充填剤としては、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維などをあげることができる。なかでも、板状であるタルク、マイカなどや、繊維状の充填剤が好ましい。タルクとしては、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。また、タルクなどの無機充填剤の平均粒径は0.1～50 μm 、好ましくは、0.2～20 μm である。これら無機充填剤、特にタルクを含有させることにより、剛性向上効果に加えて、難燃剤の配合量を減少させることができる場合がある。

ここで、(F) 無機充填剤の含有量は、前記の(A) 成分成分および(B) からなる樹脂100質量部に対して、1～100質量部、好ましくは2～60質量部である。ここで、1質量部未満であると、目的とする剛性、難燃性改良効果が十分でない場合があります、100質量部を越えると、耐衝撃性、熔融流動性が低下する場合があります、成形品の厚み、樹脂流動長など、成形品の要求性状と成形性を考慮して適宜決定することができる。

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、成形性、耐衝撃性、外観改善、耐候性改善、剛性改善等の目的で、上記(A)、(B)、(C) からなる必須成分に、必要により物性、成形性改良成分である(D)、(E)、(F) から選ばれた成分、さらに熱可塑性樹脂に常用されている添加剤成分を必要により含有することができる。例えば、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤、帯電防止剤、ポリアミ

ドポリエーテルブロック共重合体（永久帯電防止性能付与）、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤（耐候剤）、可塑剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤（染料、顔料）等が挙げられる。任意成分の配合量は、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。

次に、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各成分（A）～（C）を上記割合で、さらに必要に応じて用いられる、各種任意成分を適当な割合で配合、混合、熔融混練することにより得られる。このときの配合および混練は、通常用いられている機器、例えばリボンプレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニーダ等を用いる方法で行うことができる。熔融混練の際の加熱温度は、通常240～300℃の範囲で適宜選択される。この熔融混練成形としては、押出成形機、特にベント式の押出成形機の使用が好ましい。なお、ポリカーボネート樹脂以外の含有成分は、あらかじめ、ポリカーボネート樹脂あるいは他の熱可塑性樹脂と熔融混練、すなわちマスターバッチとして添加することもできる。

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、上記の熔融混練成形機、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、発泡成形法などにより各種成形品を製造することができる。しかし、上記熔融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に特に好適に用いることができる。なお、射出成形方法としては、

外観のヒケ防止のため、あるいは軽量化のためのガス注入成形を採用することもできる。

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物から得られる成形品、特に射出成形品としては、複写機、ファックス、テレビ、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジなどの電気・電子機器のハウジングまたは部品、さらには、自動車部品、機械部品など他の分野にも用いられる。

中でも、電気・電子機器のハウジングまたは部品、特に複写機又はプリンターの現像ユニット、定着ユニットおよび排紙ユニットの部品として好適に用いられる。

本発明について実施例および比較例を示してより具体的に説明するが、これらに、何ら制限されるものではない。

実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 5

第 1 表に示す組成（質量部）で各成分を配合し、ベント式二軸押出成形機（機種名：TEM35、東芝機械株式会社製）に供給し、260℃で熔融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）0.2質量部およびアデカスタブC（旭電化工業株式会社製）0.1質量部をそれぞれ配合した。得られたペレットを、120℃で、12時間乾燥した後、成形温度280℃（実施例1～4、比較例1～3）、260℃（実施例5～9、比較例4,5）、金型温度40℃で射出成形して試験片、成形品を得た。得られたペレットの流動性測定結果、成形時金型付着性、得られた試験片を用いて性能を各種試験によって評価し、その結果を第1表に示した。

なお、用いた成形材料、添加剤および性能評価方法を次に示す。

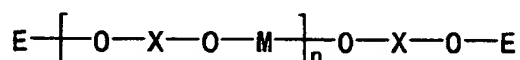
〔成形材料〕

(A) ポリカーボネート樹脂

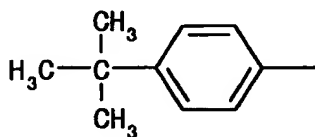
・PC：ビスフェノールAポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量：19,000、メルトインデックス(MI)：20g/10分〔JISK7210に準拠、測定温度：300℃、測定荷重：11.77N〕

(B) リン含有ポリカーボネート共重合体

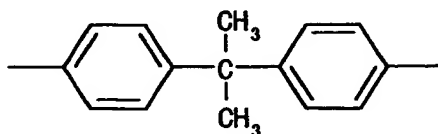
・PC共重合体：次の式で表されるビスフェノールA・ジフェニルカーボネート・トリフェニルホスフェート重縮合体〔城北化学工業(株)製、数平均分子量：17,000、リン含有量：6.5質量%〕



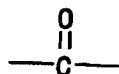
ここで、Eは



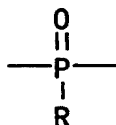
Xは




Mは①



又は②



(Rは )

を表し、 $n=40$ 、①：②=20：80(モル比)を表す。

(B') リン系難燃剤

ビスフェノール A ビス (ジフェニルホスフェート) [アクゾ・カシマ (株) 製]

(C) ドリップ抑制剤

ポリテトラフルオロエチレン (フィブリル形成性) : 旭硝子フロロポリマーズ (株) 製 : C D 0 7 6

(D) ゴム状弾性体 (コアシェルタイプグラフトゴム状弾性体)

複合ゴム系グラフト共重合体 : メタブレン S 2 0 0 1 (三菱レーヨン株式会社製) : ポリジメチルシロキサン含有量 : 5 0 重量%以上

(E) ゴム変性スチレン系樹脂

・ H I P S : 出光石油化学 (株) 製、ハイインパクトポリスチレン : I D E M I T S U P S I T 4 4、ゴム含有量 : 1 0 質量%、メルトインデックス (M I) : 2 0 g / 1 0 分 [J I S K 7 2 1 0 に準拠、測定温度 : 2 0 0 °C、測定荷重 : 4 9 . 0 3 N]

・ A B S : テクノポリマー (株) 製、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、D P - 6 1 1、メルトインデックス (M I) : 2 g / 1 0 分 [J I S K 7 2 1 0 に準拠、測定温度 : 2 0 0 °C、測定荷重 : 4 9 . 0 3 N]

(F) タルク

富士タルク工業 (株) 製、T P - A 2 5、平均粒子径 : 5 μ m、アスペクト比 : 2 0

[性能評価方法]

1. 流動性

S F L (スパイラルフロー長さ) : 成形条件、スパイラル断面 (巾 : 1 0 m m、厚み : 2 m m)、成形温度 : 2 6 0 °Cまたは2 8 0 °C、成形金型温度 : 4 0 °C、射出圧力 : 1 1 0 M P a、単位 : c m

2. 成形時金型付着性

試験片成形金型を用い、成形温度：260℃、金型温度：40℃として、成形を100ショット行った時点での金型を目視観察した。

3. アイゾット衝撃強度

ASTM D 256に準拠、測定温度：23℃または0℃（肉厚：3.18mm）、単位：kJ/m²

4. 曲げ強度、曲げ弾性率

ASTM D 790に準拠、測定温度：23℃、肉厚：3.18mm、単位：MPa

5. 難燃性

UL 94 燃焼試験に準拠（試験片厚み：1.5mm）、なお、V-2 NGはV-2に合格しないことを示す。

第1表-1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
組成	A PC	97	93	93	85	80	80	80	80	80
	B PC共重合体	3	7	7	15	20	20	20	20	20
	リン系難燃剤									
	C ドリッブ抑制剤	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	D ゴム状弾性体			5	5		5		5	5
	E ABS					20		20		
評価	HIPS						20		20	20
	F タルク							10	5	10
	1. 流動性: SFL (°C) (260°C)					30	32	37	37	36
	2. 流動性: SFL (°C) (280°C)	26	32	32	34					
	3. 成形時金型付着性	付着なし	付着なし	付着なし	付着なし	付着なし	付着なし	付着なし	付着なし	付着なし
	4. アイゾット衝撃強度 (23°C) (kJ/m ²)	73	70	72	73	56	55	42	44	40
	5. アイゾット衝撃強度 (0°C) (kJ/m ²)	43	17	53	52	22	20	11	14	11
	6. 曲げ強度 (23°C) (MPa)	89	90	90	90	80	78	89	85	90
	7. 曲げ弾性率 (23°C) (MPa)	2450	2450	2500	2500	2200	2200	3400	3000	3400
	8. 熱変形温度 (1.9MPa) (°C)	122	120	120	120	97	98	103	100	102
	9. 難燃性 (UL94) (厚み: 1.6mm)	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

第1表-2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組成	A PC	100	97	95	85	85
	B PC共重合体					
	リン系難燃性剤		3	5	15	15
	C ドリッパ抑制剤	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5
	D ゴム状弾性体				5	5
	E ABS					
評価	F HIPS				20	20
	タルク					10
	1. 流動性: $SFL_{(260^{\circ}C)}$				31	36
評価	2. 流動性: $SFL_{(280^{\circ}C)}$	20	32	32		
	3. 成形時金型付着性	付着なし	やや付着	やや付着	やや付着	やや付着
	4. アイゾット衝撃強度 ($23^{\circ}C$) (kJ/m^2)	70	6	6	40	30
	5. アイゾット衝撃強度 ($0^{\circ}C$) (kJ/m^2)	55	3	3	10	6
	6. 曲げ強度 ($23^{\circ}C$) (MPa)	93	92	92	78	87
	7. 曲げ弾性率 ($23^{\circ}C$) (MPa)	2350	2500	2500	2200	3400
	8. 熱変形温度 ($1.9MPa$) ($^{\circ}C$)	128	108	120	86	82
	9. 可燃性 (UL94) (厚み: 1.6mm)	V-2	V-2 NG	V-0	V-0	V-0

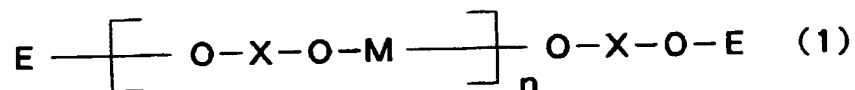
産業上の利用可能性

第1表の結果から明らかなように、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からの成形品は、すぐれた難燃性を示すとともに、熔融流動性、耐金型付着性にすぐれ良好な成形品を長期安定生産できる。また、他のゴム成分、ゴム変性樹脂、無機充填剤との組み合わせ配合によって、前記特徴を保持しながら、耐衝撃性、剛性などを任意に制御できる。したがって、OA機器、情報機器、家庭電化機器などの電気・電子機器、自動車部品などその応用分野の拡大が期待される。

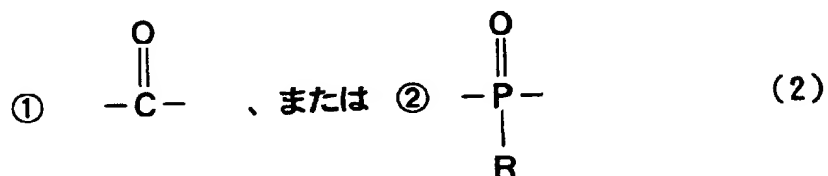
請 求 の 範 囲

1. (A) ポリカーボネート樹脂 60～99質量%、(B) リン原子を主鎖中に含むポリカーボネート共重合体 40～1質量%からなる樹脂 100質量部に対して、(C) ドリップ抑制剤 0.02～5質量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

2. (B) リン原子を主鎖中に含むポリカーボネート共重合体が次式(1)で示される有機リン酸エステル成分含有ポリカーボネート共重合体である請求項1記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。



〔式中、Xはジヒドロキシ芳香族残基、Eは水素または—M—O—Arであり、Arは置換基を有してもよいアリール基であり、Mは、下記式(2)に示す結合部であり、



Rは炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～14のアリールオキシ基よりなる群より選択されたものであり、結合部①と②のモル比が95：5～5～95、nは20～400である。〕

3. (C) ドリップ抑制剤が、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、およびフェノール系樹脂から選ばれた少なくとも1種である請求項1または2記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

4. さらに、(D) ゴム状重合体を、(A) 成分および (B) 成分からなる樹脂 100 質量部に対して 1～30 質量部含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

5. (D) ゴム状重合体がコア/シェルタイプグラフトゴム状重合体である請求項 4 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

6. さらに、(E) スチレン系樹脂を、(A) 成分および (B) 成分からなる樹脂 100 質量部に対して 1～40 質量部含有する請求項 1～5 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

7. さらに、(F) 無機充填剤を、(A) 成分および (B) 成分からなる樹脂 100 質量部に対して 1～100 質量部含有する請求項 1～6 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

8. 請求項 1～7 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品。

9. 成形品が電気・電子機器のハウジングまたは部品である請求項 8 記載の成形品。

10. 成形品が、複写機又はプリンターの現像ユニット、定着ユニットおよび排紙ユニットの部品である請求項 8 記載の成形品。